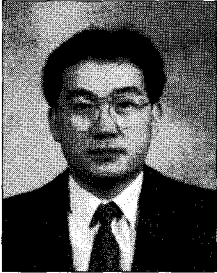


박대원
한국과학기술연구원
환경연구센터 공학박사



폐수처리 기술 <1>

목 차

- 1. 서언
- 2. 폐수처리시스템 구성
- 3. 고도산화처리기술
 - 1) 오존을 이용한 산화처리
 - 가) 오존처리개요
 - 나) 오존이용 산화반응 기구
 - 다) 오존이용 산화처리기술
 - 라) 오존처리에 미치는 영향인자
 - 2) 과산화수소를 이용한 처리
 - 가) 과산화수소의 특성
 - 나) 폐수처리 특성
 - 3) 전기화학을 이용한 폐수처리
 - 4) 촉매산화처리
 - 5) 초임계 상태의 산화

1. 서언

정부는 방류수 배출허용기준을 2000년까지 선진국수준으로 강화한다는 목표 하에 단계별 강화계획을 이미 제시하고 있으며 경제적 규제제도의 일환으로 농도규제와 병행하여 오염배출량에 비례한 부과금을 부과하는 방안을 강구 중에 있다. 이와 같은 총량규제의 도입으로 예상되는 경제적인 부담과 함께 향후예측되고 있는 가용수자원의 부족으로 인한 공업용수비용의 상승은 기업의 원가상승과 연계되며 결과적으로 경쟁력저하의 원인이 될 수 있기 때문에 각사업장에서는 용수사용의 합리화를 통해 비용절감을 위한 노력을 경주하고 있다.

용수사용의 합리화를 위해서 최근 일부사업장에서는 폐수 무방류 시스템의 도입을 적극적으로 검토하고 있다. 폐수 무방류시스템은 발생한 폐수를 공업용수로 재사용 가능한 수질로 까지 처리하여 전량을 재사용하는 시스템이다. 이러한 시스템이 가능하기 위해서는 적절한 처리기술이 먼저 확보되어야 한다. 그러나 현재의 처리기술 현황을 보면 이러한 무방류시스템을 구성하기에 어려움이 많은 것으로 판단된다.

산업체에서 배출되는 폐수내에는 다양한 난분해성 및 독성 화합물이 포함되어있어 현재 대부분의 사업장에서 사용되고 있는 응집처리와 생물학적 처리인 활성슬러지법으로는 처리 한계가 있다. 이들 화합물들은 화학적으로 안정된 구조를 가지고 있으며, 미생물에게 독성을 나타내기 때문에 생물학적으로 분해가 되지 않고 배출되어 방류수 수질악화의 원인이 될 뿐만 아니라 인체나 생태계에 치명적인 해를 주게 된다.

이와같은 유독성화합물들은 산화 또는 환원 같은 화학적 처리를 통해 독성을 감소시키거나 물

과 이산화탄소로 완전히 무기물화하여 제거할 수 있으며, 이와 같은 화학적처리를 이용하여 다음단계의 생물학적 처리의 효율을 극대화할 수 있거나 생물학적 처리후 고도처리로 이용하게 되면 강화되는 방류수 수질을 만족시킬 수 있을 뿐아니라 재이용 가능한 수질까지 처리가 가능하게 된다.

유독성화합물을 산화 또는 환원시키기 위해서는 산화제 또는 환원제를 사용하여야 한다. 그러나 대부분의 유독성 화합물들이 화학적으로 안정하여 산화제나 환원제와 쉽게 반응하지 않는 데 이러한 화학반응을 상온에서 진행시킬 수 있는 방법으로 최근에 널리 각광받고 있는 것이 고도산화처리법 (AOT : Advanced Oxidation Technology)으로 이들에 대한 연구가 최근 활발히 진행되고 있다.

본 원고에서는 폐수처리에 있어서 처리시스템의 도출을 위한 방법론에 대해 서술하고 최근에 활발히 연구가 되고 있는 고도산화처리방법에 대해 소개하고자 한다.

2. 폐수처리시스템 구성

폐수처리시스템을 구성하기 위해서는 폐수의 특성조사가 선행되어야 한다. 지금까지는 폐수의 특성을 조사하기 위해서 사용되는 분석항목들이 COD, BOD, SS 등이 주를 이루었으나 이와 같은 항목을 가지고 폐수처리시스템을 구성하기 위해서 필요한 정보가 부족하기 때문이다. 따라서 폐수에 포함되어있는 물질의 분자크기를 측정할수 있으면 폐수처리시스템을 구성하는데 필요한 정보를 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

폐수에 포함되어있는 물질은 크게 유기물과 무기물로 나눌 수 있다. 유기물중에는 미생물에

기존의 처리시스템과 같이 다음단계에 생물학적처리를 할 경우 잔류성분중 생분해성이 있는 성분만이 제거된후 난분해성 물질중에 $1 \times 10^{-8}m$ 크기이하의 성분들을 제거할수 있는 공정의 선정이 필요해진다. 이러한 공정들로서 최근 개발이 활발히 진행되고 있는 고급산화기술들에 대해 간략히 소개하고자한다.

의해 분해가 쉽게되는 생분해성 (biodegradable) 유기물과 난분해성 (nonbiodegradable)유기물로 구분될 수 있다. 무기물에는 유기물과 결합되어 있는 상태로 있는 무기물 (Organo-complx), 침전가능한 무기물, 침전이 되지 않는 무기물로 구분될수 있다. 이러한 유기물 및 무기물은 폐수에 따라서 분자크기도 다양하다. 따라서 폐수처리의 목적은 이렇게 다양한 크기의 오염물질을 경제적으로 분리하는 것이다.

기존의 폐수처리시스템은 주로 그림과 같은 처리시스템으로 이루어져 있다. 이러한 시스템은 폐수의 특성에 따라서 처리에 한계가 있다. 이러한 한계성은 그림과 같이 폐수성상을 분석해 보면 분명해진다. 폐수 성분의 분자크기를 보면 각 처리방법에 따라 제거될수 있는 성분에 한계가 있는 것을 알 수 있다. 예를 들어 응집/침전으로 대개 $1 \times 10^{-8}m$ 크기 까지는 제거가 가능하다. 기존의 처리시스템과 같이 다음단계에 생물학적처리를 할 경우 잔류성분중 생분해성이 있는 성분만이 제거된후 난분해성 물질중에 $1 \times 10^{-8}m$ 크기이하의 성분들을 제거할수

그림 1. 기존의 폐수처리시스템

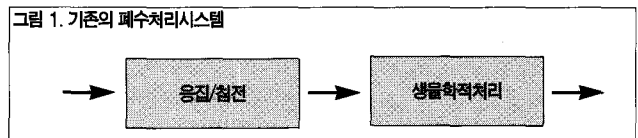


그림 2. 폐수성분의 분자크기에 따른 분류 및 처리방법

	Organic		Inorganic			
	Biodegradable	Non-biodegradable	Organo-complex	Precipitable	Stable	
10 ⁻³ m	Suspended Matters					Chemical Coagulation
		Bacteria				Biological process
10 ⁻⁶ m	Colloidal Matters	Virus				Microfiltration
						Ultrafiltration
10 ⁻⁹ m		Protein	Humics			Adsorption Nanofiltration
	Soluble Matters	Taste & Odour				
		Organic acid	Fulvics, DDT		Precipitation Fe, Mn, Cd Cl	Ion exchange Na, Cl, NO ₃

있는 공정의 선정이 필요해진다. 이러한 공정들로서 최근 개발이 활발히 진행되고 있는 고급산화기술들에 대해 간략히 소개하고자 한다.

3. 고도산화처리기술

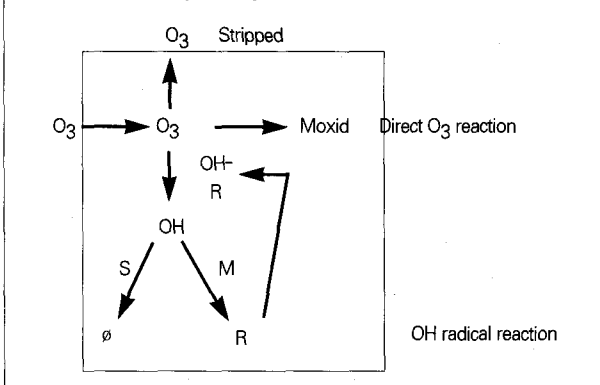
1) 오존을 이용한 산화처리

가) 오존처리 개요

폐수에 포함되어있는 오염물질을 산화시키기 위하여 오존의 산화력을 이용하거나 또는 오존을 인위적으로 분해시켜 생성된 OH 라디칼을 이용하는 방법으로 산화반응이 물(Aquous phase)에서 일어나는 Homogeneous system의 일종이다.

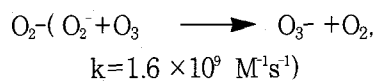
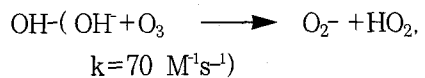
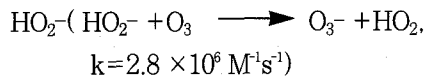
그림 3. 오존처리 개요

(M:오염물질, S: Scavenger, R: Organic radical)



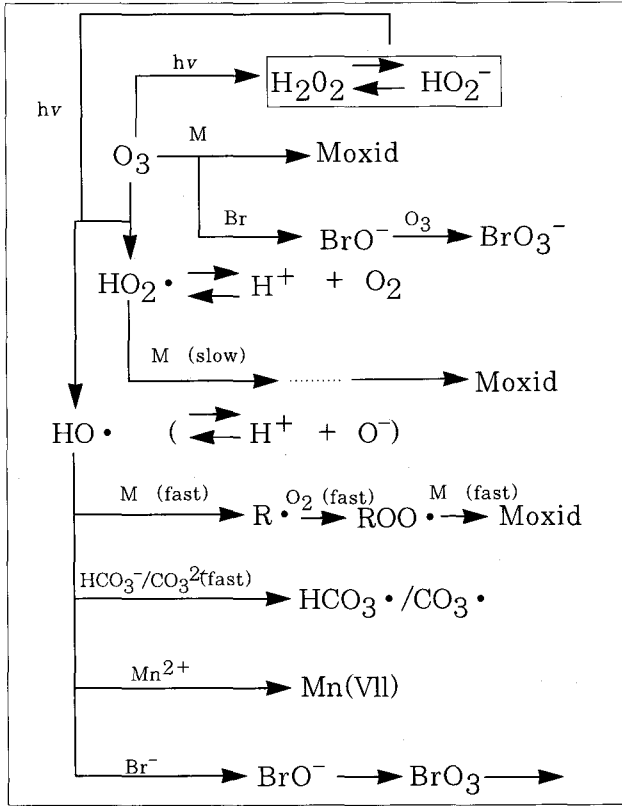
나) 오존이용 산화반응 기구

Initiator : formate, Fe₂⁺



Promoter : formate, primary alcohol, ozone

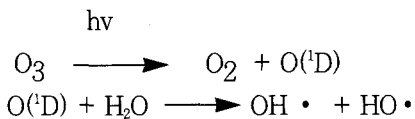
Inhibitor : carbonate, bicarbonate, tertiary alcohols



다) 오존이용 산화처리기술

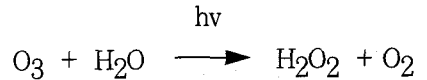
• Ozone/UV산화

Ozone/UV 산화는 UV 에너지를 사용하여 인위적으로 오존 분해반응을 가속화하여 OH Radical를 생성하는 방법으로 폐수처리 보다는 정수공정에서 많이 사용되고 있다. 용존 오존의 광분해 매커니즘에 대한 연구는 Peyton 등에 의해 행하여 졌으며 다음과 같은 두 단계의 반응이 제안되고 있다.



용존 오존은 자외선 에너지에 의하여 광분해

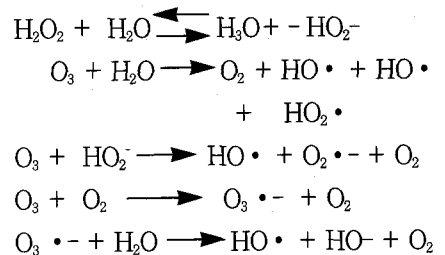
되며 초기반응의 결과는 중간물질인 과산화수소 생성이다. 생성된 H₂O₂의 짝염기 (Conjugate Base)인 HO₂⁻는 오존이 분해하는데 Initiator로 작용하여 chain Reaction과정을 거쳐 OH Radical을 생성하게 된다.



Ozone/UV산화에는 유기물이 Photon에 의해 직접적으로 분해되는 경로에 의해 제거될 수 있는 장점이 있으며 불포화 염소계 탄화수소를 쉽게 분해할 수 있어 그 활용범위가 크다. 그러나, 물 속에서의 낮은 오존 용해도로 인하여 발생하는 제한된 물질전달 현상은 Ozone/UV 공정개발의 기술적인 문제점으로 남아 있다.

• O₃/H₂O₂/UV산화

O₃/H₂O₂ 산화법은 Peyton에 의해 연구 검토된 바 있으며, Hoigne 등은 과산화수소짝염기 (Conjugate base)인 HO₂⁻가 오존을 분해할 수 있는 Initiator로 작용하여 OH라디칼을 빠르게 생성할 수 있다고 하였다.



Ozone/H₂O₂/UV 산화는 오존과 H₂O₂, UV 를 각각 사용하는 것보다 혼합하여 사용하는 것이 더욱상승작용 (Synergism)이 있음을 보고 하

였고, 또한 오존의 물질 전달 속도도 오존 단독으로 사용하는 것보다 훨씬 높은 것으로 알려져 있다. 연구의 주요 처리대상물로는 VOC(Volatile Organic chlorides)와 BTX(Benzene, Toluene, Xylene)등으로 오염된 지하수였으며 짧은 시간에 높은 효율 (98%이상 제거율)을 보였다.

라) 오존처리에 미치는 영향인자

• 온도

-온도가 상승할수록 산화재와 유기물

Temperature(°C)	Bunsen Coefficient
0	0.49
5	0.44
10	0.37
20	0.28
30	0.20
40	0.14
50	0.10

반응속도 증가

-온도가 상승할수록 과산화수소

자체분해속도 증가

(10°C상승에 분해속도가 2배씩 증가)

-온도가 상승할수록 오존 용해도 감소

Conc of O₃ in water

* Bunsen Coefficient = $\frac{\text{Conc of O}_3 \text{ in water}}{\text{Conc of O}_3 \text{ in gas}}$

• Scavenger 농도

• UV adsorption spectra

-254 nm에서 오존의 흡수성이 강함

Molar extinction coefficient of ozone :

2900 M⁻¹ cm⁻¹

-254 nm에서 과산화수소의 흡수성이 약함

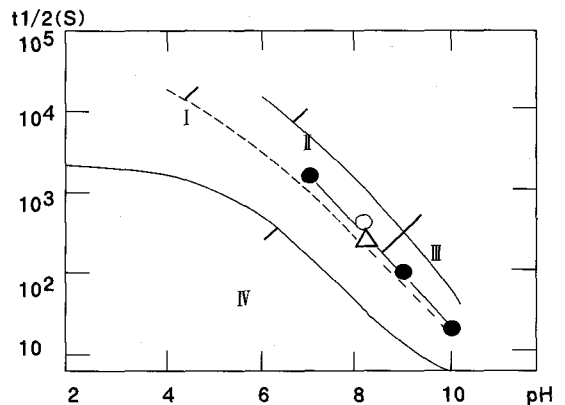
Molar extinction coefficient of ozone :

19.6 M⁻¹ cm⁻¹

-UV에 의한 유기물 광분해

Inorganic and Organic Compounds	KM.OH.OH.M ⁻¹ .S ⁻¹
HCO ₃ ⁻	1.5 × 10 ¹
CO ₃ ⁻	4.2 × 10 ⁸
Cu ₂ ⁺	3.6 × 10 ⁸
Fe ₂ ⁺	1.2 × 10 ⁹
Mn ₂ ⁺	1.4 × 10 ⁸
Γ	1.0 × 10 ¹⁰
Br ⁻	10 ⁹ - 10 ¹⁰
Cl ⁻	<10 ⁶
NO ₂ ⁻	1.1 × 10 ¹⁰
NO ₃ ⁻	<5 × 10 ⁵
NH ₃	1.0 × 10 ⁸
PO ₄ ³⁻	<10 ⁷
HPO ₄ ²⁻	<5 × 10 ⁶
H ₂ PO ₄ ²⁻	<1.2 × 10 ⁷
H ₂ S	1.9 × 10 ¹⁰
HS ⁻	9.0 × 10 ⁹
SO ₃ ²⁻	5.5 × 10 ⁹
Acetophenone	6.5 × 10 ⁹
Glucose	1.2 × 10 ⁹
Phenol	8.5 × 10 ⁹

• pH



Half life of ozone in different type of waters (I : distilled water; phosphate buffer, II : distilled water; 2mM carbonate; phosphate buffer, III : Lake water; IV : municipal wastewater)